

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-505129

(P2001-505129A)

(45) 公表日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別番号 | F I | チーコード (参考) |
|----------------------------|--------|----------------|---------------------|
| B 0 1 J 27/199 | | B 0 1 J 27/199 | Z |
| | 23/28 | | Z |
| | 27/057 | | Z |
| C 0 7 C 51/215 | | C 0 7 C 51/215 | |
| | 53/08 | | 53/08 |
| | | 傷害請求 未請求 | 予備審査請求 未請求 (全 28 頁) |

| | | | |
|---------------|--|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平11-517553 | (71) 出願人 | サウディ ペーシック インダストリーズ コーポレーション |
| (86) (22) 出願日 | 平成10年9月15日 (1998.9.15) | | サウディアラビア国、11422 リヤド、ビ ーオーボックス5101 |
| (86) 国際出願番号 | P C T / G B 9 8 / 0 2 7 9 1 | (72) 発明者 | カリム、カリド |
| (87) 国際公開番号 | W O 9 9 / 1 3 9 8 0 | | イギリス、エム 19 2 ビーキュー マン チェスター、バーネイジ、モニカ グロー ブ 25 |
| (87) 国際公開日 | 平成11年3月25日 (1999.3.25) | (72) 発明者 | アルーハツミ、モハメッド、ハッサン サウディアラビア国、11551 リヤド、ビ ーオーボックス42509 |
| (31) 優先権主張番号 | 0 8 / 9 3 2, 0 7 5 | (74) 代理人 | 弁理士 佐々木 宗治 (外3名) |
| (32) 優先日 | 平成9年9月17日 (1997.9.17) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (U S) | | |
| (81) 指定国 | E P (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), C N, J P, U S | | |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 エタンから酢酸への酸化用触媒と、その形成方法およびその使用方法

(57) 【要約】

少量のリン、ホウ素、ハフニウム、T e、および/または A s とともに元素 M o、V、および N b を含む酸化触媒。改良された触媒によれば、分子酸素含有ガスを用いてエタンを低温で酸化する際、酢酸のより高い選択性および収率が得られる。改良された触媒の存在下、酸素との接触酸化によって酢酸を高選択生成するための方法。

(2)

特許2001-505129

【特許請求の範囲】

1. エタンから酢酸への選択的酸化のための触媒であって、元素Mo、V、Nb、およびXを、酸化物の形で以下の割合



で含む触媒組成物を含有し、

ただしXはP、B、Hf、Te、およびAsからなる群から選択された少なくとも1種の助触媒元素であり、

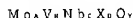
Aが約1～約5の範囲の数であり、

Bが1であり、

Cが約0.01～約0.5の範囲の数であり、

Dが0より大きく約0.1までの範囲の数である触媒。

2. エタンから酢酸への選択的酸化のための触媒であって、元素Mo、V、Nb、およびX、および酸素を、以下の割合



で含む触媒組成物を含有し、

ただしXはP、B、Hf、Te、およびAsからなる群から選択された少なくとも1種の助触媒元素であり、

Aが約1～約5の範囲の数であり、

Bが1であり、

Cが約0.01～約0.5の範囲の数であり、

Dが0より大きく約0.1までの範囲の数であり、

Vが触媒組成中のその他の元素の原子価要件によって決定される数である触媒。

3. エタンから酢酸への選択的酸化のための触媒であって、

(a) 以下の割合



で元素Mo、V、Nb、およびXを組み合わせて混合物を形成し、

ただしXはP、B、Hf、Te、およびAsからなる群から選択された少なくとも

(3)

特表2001-505129

とも1種の助触媒元素であり、

Aが約1～約5の範囲の数であり、

Bが1であり、

Cが約0.01～約0.5の範囲の数であり、

Dが0より大きく約0.1までの範囲の数である段階と、

(b) 前記混合物を焼成して前記触媒を形成する段階と

を含む方法により形成される触媒。

4. XがPを含み、Aが約2～約3の範囲であり、Cが約0.20～約0.45の範囲であり、Dが約0.01～0.1の範囲である請求の範囲第1項に記載の触媒。

5. XがPを含み、Aが約2～3の範囲であり、Cが約0.20～約0.45の範囲であり、Dが約0.01～0.1の範囲である請求の範囲第2項に記載の触媒。

6. XがPを含み、Aが約2.5であり、Cが約0.3であり、Dが約0.01～0.1である請求の範囲第1項に記載の触媒。

7. XがPを含み、Aが約2.5であり、Cが約0.3であり、Dが約0.01～0.1である請求の範囲第2項に記載の触媒。

8. XがPを含み、Aが2.5であり、Cが0.32であり、Dが約0.03～約0.05である請求の範囲第1項に記載の触媒。

9. XがPを含み、Aが2.5であり、Cが0.32であり、Dが約0.03～約0.05である請求の範囲第2項に記載の触媒。

10. Dが約0.04である請求の範囲第1項に記載の触媒。

11. Dが約0.04である請求の範囲第2項に記載の触媒。

12. 前記触媒が、担体を含む担持触媒である請求の範囲第1項に記載の触媒。

13. 前記担体が、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、ゼオライト、およびモレキュラー・シーブからなる群から選択される請求の範囲第12項に記載の触媒。

14. 前記担体が、マイクロポーラス材料、ナノポーラス材料、またはそれら

(4)

特表2001-505129

の混合物である請求の範囲第12項に記載の触媒。

15. 前記担持触媒が、触媒組成物10～50重量%と担体90～50重量%を含む請求の範囲第12項に記載の触媒。

16. (a) 溶液中にMo、V、Nb、およびXを含有する混合物を形成する段階と、

(b) 前記混合物を乾燥して乾燥固体材料を形成する段階と、

(c) 前記触媒を形成するために前記乾燥固体材料を焼成する段階とを含む請求の範囲第1項に記載の触媒の形成方法。

17. 前記混合物が、pH1～10を示す水性系である請求の範囲第16項に記載の方法。

18. 前記混合物が、pH1～7を示す水性系である請求の範囲第16項に記載の方法。

19. 前記混合物が、第1溶液を第2溶液と組み合わせることによって形成される請求の範囲第16項に記載の方法であって、前記第1溶液および前記第2溶液のそれぞれが、Mo、V、Nb、およびXからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有する方法。

20. 前記焼成する段階が、前記乾燥固体材料を約1時間～約16時間におよぶ期間、空気中または廃棄中で約250℃～約450℃の焼成温度に加熱することを含む、請求の範囲第16項に記載の方法。

21. エタンの酸化により酢酸を調製するための触媒方法であって、エタンおよび酸素、または元素Mo、V、Nb、およびXを酸化物の形で



の割合を含む触媒組成物を含有する触媒の存在下、反応ゾーンで廃棄を提供することが可能な化合物を含む反応混合物中でエタンを酸化する段階を含み、

ただしXがP、B、Hf、Te、およびAsからなる群から選択される少なくとも1種の助触媒元素であり、

Aが約1～約5の範囲の数であり、

Bが1であり、

Cが約0.01～約0.5の範囲の数であり、

(5)

特許2001-505129

Dが0より大きく約0.1までの範囲の数である方法。

22. XがPを含み、Aが約2～3の範囲であり、Cが約0.20～約0.45の範囲であり、Dが約0.01～0.1の範囲である請求の範囲第21項に記載の方法。

23. XがPを含み、Aが約2.5であり、Cが約0.3であり、Dが約0.01～0.1である請求の範囲第21項に記載の方法。

24. 前記触媒が固定床または流動床であり、前記酸化が、エタンを含む供給混合物を前記反応ゾーンに供給することによって実施される請求の範囲第21項に記載の方法。

25. 前記供給混合物が空気をさらに含む請求の範囲第24項に記載の方法。

26. 前記供給混合物が酸素を含む請求の範囲第24項に記載の方法。

27. 前記供給混合物が、エタンを1～70体積%含む請求の範囲第24項に記載の方法。

28. 前記供給混合物が、供給材料の0.1～50体積%の範囲の分子酸素を含む請求の範囲第24項に記載の方法。

29. 前記供給混合物が、0～40体積%の範囲の量の水蒸気で希釈される請求の範囲第24項に記載の方法。

30. 前記酸化が、1～50バールの圧力下、反応混合物と触媒の間の接触時間0.1～10秒で、150～450℃の温度の気相中で操作する間に達成される、請求の範囲第21項に記載の方法。

31. 前記酸化は、前記反応ゾーンを1回通過する毎のエタンの転化率が50%であるとき、酢酸に対する選択率約50%をもたらす請求の範囲第21項に記載の方法。

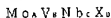
32. 酢酸の収率、選択率、または収率および選択率の両方を高めるため、酸素を供給混合物中に導入する段階をさらに含む請求の範囲第21項に記載の方法。

33. 酢酸の収率、選択率、または収率および選択率の両方を高めるため、酸素を反応ゾーン内に導入する段階をさらに含む請求の範囲第21項に記載の方法。

(9)

特表2001-505129

34. 流体相中で触媒化学反応を実施する方法であって、少なくとも1種の反応体を、適切な反応条件下、流体相中で、元素Mo、V、Nb、およびXを酸化物の形で



の割合で含む触媒組成物を含有する触媒と接触させる段階を含み、

ただしXがP、B、Hf、Te、およびAsからなる群から選択される少なくとも1種の助触媒元素であり、

Aが約1～約5の範囲の数であり、

Bが約1であり、

Cが約0.01～約0.5の範囲の数であり、

Dが0より大きく約0.1までの範囲の数である方法。

35. 触媒化学反応を実施する方法であって、流体相中の反応体を、元素Mo、V、Nb、およびXを酸化物の形で



の割合で含む触媒組成物を有する触媒を含む反応ゾーンに導入する段階を含み、

ただしXがP、B、Hf、Te、およびAsからなる群から選択される少なくとも1種の助触媒元素であり、

Aが約1～約5の範囲の数であり、

Bが1であり、

Cが約0.01～約0.5の範囲の数であり、

Dが0より大きく約0.1までの範囲の数である方法。

36. 前記触媒化学反応が、1種または数種の流体相反応体を1種または数種の流体相生成物に転化する請求の範囲第34項に記載の方法。

37. 前記触媒化学反応が、1種または数種の流体相反応体を1種または数種の流体相生成物に転化する請求の範囲第35項に記載の方法。

38. 前記1種または数種の流体相反応体がエタンを含み、前記1種または数種の流体相生成物が酢酸を含む請求の範囲第36項に記載の方法。

39. 前記1種または数種の流体相反応体がエタンを含み、前記1種または数種の流体相生成物が酢酸を含む請求の範囲第37項に記載の方法。

(7)

特表2001-505129

40. 前記1種または数種の流体相反応体が α - β 不飽和脂肪酸アルデヒドおよび酸素を含み、前記1種または数種の流体相生成物が α - β 不飽和カルボン酸を含む請求の範囲第36項に記載の方法。

(8)

特表2001-505129

【発明の詳細な説明】

発明の名称

エタンから酢酸への酸化用触媒と、その形成方法およびその使用方法

発明の背景

発明の分野

本発明は、改良型の触媒とその形成方法に関し、またエタンの転化率を増加させかつ酢酸に対する選択率を高めることを条件とする、エタンから酢酸およびエチレンへの低温オキシ脱水素のための触媒の使用方法に関する。

関連技術の説明

この開示には複数の文献が引用されており、そこではそれぞれについて十分な引用が示されている。これらの文献は本発明の分野に関し、また本明細書に引用される各文献をこれによって参照により組み込む。

エー、エム、ソースティンソン、チー、ビー、ウィルソン、エフ、ジー、ヤングおよびビー、エッチ、カサイによる“ジャーナル オブ カタリシス” 52巻の116～132頁（1978）の、文献「The Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Catalyst Containing Mixed Oxide of Molybdenum and Vanadium」以後、エタンからエチレンへの低温オキシ脱水素のための、モリブデンおよびバナジウム含有触媒系の使用が周知である。この論文は、モリブデンおよびバナジウムをTiやCr、Mn、Fe、Co、Ni、Nb、Ta、Ceなどの他の遷移金属酸化物と一緒に含有する、混合酸化物触媒を開示している。開示された触媒は、エタンからエチレンへのオキシ脱水素のための、200℃ほどの低温で活性である。酢酸には、これらの方法による副生物として生成されるものがある。

いくつかの米国特許（第4,250,346号、第4,524,236号、4,568,790号、第4,596,787号、および4,899,003号）

は、エタンからエチレンへの低温オキシ脱水素を開示している。米国特許第4,250,346号は、式 $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Nb}_z\text{A}_n$ の触媒の使用法を開示しており、ただ

(9)

特許2001-505129

しAはCe、K、P、Ni、および/またはUであり、hは16であり、iは1～8であり、jは0、2～10であり、kは0、1～5である。この特許は1種のリン含有触媒を開示しており、シリカ-アルミナにより担持される $\text{MO}_x\text{V}_y\text{Nb}_z\text{P}_w$ 酸化物組成物を有するものが実施例に述べられている。この触媒は320℃でのエタンの酸化においては不活性である。さらにこの特許の参考文献は、酢酸よりもエチレンに対して高い選択率が得られることに関係する。

米国特許第4,454,326号は、式 $\text{MO}_x\text{V}_y\text{Nb}_z\text{Sb}_w\text{X}_v$ の焼成された触媒の使用法を対象とする。

上記引用特許は、酢酸が副生物として形成されるオキシ脱水素によってエタンからエチレンを生成することに関する、その他の特許を参照している。

欧州特許公告EP0294845は、(A)エタンからエチレンへのオキシ脱水素のための触媒と(E)エチレンの水和/酸化のための触媒とからなる触媒の混合物に接触させてエタンを酢酸で酸化することによる、酢酸の高選択的生成方法を開示する。エタンのオキシ脱水素触媒は式 $\text{MO}_x\text{V}_y\text{Z}_z$ で表され、ただしZは何物でもないか、あるいはNb、Sb、Ta、W、およびその他多数の金属である。

欧州特許公告EP0480594は、分子酸素含有ガスでエタンを酸化することによりエチレンおよび酢酸を生成するための、タングステン、バナジウム、レニウム、および少なくとも1種のアルカリ金属を含む酸化物触媒組成物の使用法を対象とする。EP0407091で実施された、タングステン全体またはその一部のキリプデンへの置き換えにより、エチレンに対する選択率を犠牲にして酢酸に対する選択率が高められる。

EP0518548は、実験式 VP_aMbO_x を有する固体触媒に接触させてエタンを酸化することにより酢酸を形成する方法に関し、ただしMはモリブデンを除くCo、Cu、Re、Nb、W、およびその他多数の元素から選択された1種または数種の任意選択的な元素であり、aは0.5～3であり、bは0～0.1である。この特許公報は、触媒が結晶性ピロリン酸バナジル相を含有することを開

(10)

特表2001-505129

示している。

欧州特許公報EP 0627401は、エタンから酢酸への酸化のためのV₂O₅触媒の使用法を述べている。触媒組成物は、可能な元素の広範なリストからの、追加の成分を含むことができる。

収率がより高く酢酸に対する選択率が高められた、エタンから酢酸への酸化用の改良型触媒を生成することが望ましい。

発明の概要

本発明によれば、エタンから酢酸への転化に有用な改良型のMoVNb触媒が提供される。この改良型の触媒を使用すると、比較的高レベルの転化率、選択率、および生産性を示しかつ150℃～450℃の温度および1～50バールの圧力での気相反応で、エタンが分子酸素により酸化して酢酸になる。改質されたMoVNb触媒系は、改質されていない触媒に比べ、40%までの酢酸収率をもたらす。改良型の触媒は、Mo_aV_bNb_cX_dの焼成された組成物から形成され、ただし

XはF、B、Hf、Te、およびAsからなる群から選択された少なくとも1種類の助触媒元素であり、

- aは約1～5であり、
- bは1であり、
- cは約0.01～0.5であり、
- dは約0～0.1である。

数値a、b、c、およびdは、それぞれ触媒中の元素Mo、V、Nb、およびXの相対的なグラム原子比を表す。これらの元素は、酸素と結合した様々な酸化物の形で存在する。触媒は、本明細書に開示される方法を使用して生成することが好ましい。

図面の簡単な説明

次に、添付の図面を参照しつつ、実施例を挙げて、本発明の具体的な実施形態をさらに説明する。

第1図は、本発明の一実施形態による、助触媒Pで改質された触媒のXRDパ

(11)

特許2001-505129

ターンである。

第2図は、選択率(%)とエタン転化率(%)の間の関係のグラフによる表示であって、酢酸(AA)、エチレン(C_2H_4)、酢酸およびエチレン(AA + C_2H_4)に対する選択率のプロットを示し、ただし垂直軸は選択率(%)を表し、水平軸はエタン転化率(%)を表す。

好ましい実施形態の説明

本発明の一態様は、元素Mo、V、Nb、およびXを酸化物の形で以下の割合
 $Mo_x V_y Nb_z X_w$

を含む触媒組成物を含有する、エタンから酢酸への選択的酸化的のための触媒に關し、

ただしXはP、B、Hf、Te、およびAsからなる群から選択される少なくとも1種の助触媒元素であり、

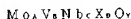
Aは約1～約5の範囲の数であり、

Bは1であり、

Cは約0.01～約0.5の範囲の数であり、

Dは0より大きい約0.1までの範囲の数である。

本発明の他の態様は、元素Mo、V、Nb、X、および酸素を以下の割合



を含む触媒組成物を含有する、エタンから酢酸への選択的酸化的のための触媒に關し、

ただしXはP、B、Hf、Te、およびAsからなる群から選択される少なくとも1種の助触媒元素であり、

Aは約1～約5の範囲の数であり、

Bは1であり、

Cは約0.01～約0.5の範囲の数であり、

Dは0より大きい約0.1までの範囲の数であり、

Vは5.25～20であって、触媒組成物中のその他の元素の原子価要件によ

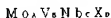
り決定される数である。

(12)

特許2001-505129

本発明のさらに別の態様は、エタンから酢酸への選択的酸化のための触媒であつて、

(a) 元素Mo、V、Nb、およびXを以下の割合



で結合させて混合物を形成し、

ただしXがP、B、Hf、Te、およびAsからなる群から選択される少なくとも1種の助触媒元素であり、

Aが約1～約5の範囲の数であり、

Bが1であり、

Cが約0.01～約0.5の範囲の数であり、

Dが0より大きい約0.1までの範囲の数である段階と、

(b) 混合物を焼成して触媒を形成する段階と

を含む方法によって形成される触媒に関する。

本発明の一実施形態によれば、XはPを含み、Aは約2～約3の範囲であり、Cは約0.20～約0.45の範囲であり、Dは約0.01～0.1の範囲である。本発明の他の実施形態によれば、XはPを含み、Aは約2.5であり、Cは約0.3であり、Dは約0.01～0.1である。本発明のさらに他の実施形態によれば、XはPを含み、Aは2.5であり、Cは0.32であり、Dは約0.03～約0.05である。Dは、約0.04であることが好ましい。

従来技術では、本発明で開示する触媒の利点について、即ちエタンを酢酸に酸化するための触媒にごく少量のリン、B、Hf、Te、および/またはAsを追加することによって得られる利点について、開示または提案がなされていなかった。触媒性能は、ドーパントの量の関数として最大を頻繁に通過することが周知である。これは、本発明でもさらに観察される(表3参照)。以下に述べる実施例1～6からわかるように、少量のリンで改質されたMoVNb酸化物触媒は、改質されていない触媒よりも、酢酸に対して相当に高い選択率を示した。実施例7および8でより多量のリンで改質された同様の触媒は、実施例1で使用した改質されていない触媒に比べ、酢酸に対してより低い選択率を示した。最後に、実

(13)

特表2001-505129

施例9で使用した触媒は、基本元素の量と釣り合う量のリンを含有した。この試料は、米国特許第4,250,346号の実施例48に従うエタンの酸化では、どのような活性も示さなかった。ホウ素（実施例11）およびテルル（実施例10）で改質された触媒では、改質されていない触媒（実施例1）に比べて酢酸に対する選択率がより高いという類似の結果が得られた。

本発明の触媒は、担体を用い、または担体なしで形成することができる。触媒に適する担体には、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、ゼオライト、モレキュラー・シーブ、およびその他のマイクロ/ナノポーラス材料、およびそれらの混合物が含まれる。担体上で使用するとき、担持された触媒は通常触媒組成物約10～50重量%を含み、残りは担体材料である。

本発明のさらに他の態様は、

(a) 溶液中にMo、V、Nb、およびXを含有する混合物を形成する段階と、

(b) 混合物を乾燥させて乾燥固体材料を形成する段階と、

(c) 乾燥固体材料を焼成して触媒を形成する段階と

を含む、進歩性ある触媒の形成方法に関する。

触媒の調製に使用する化合物の選択ならびに触媒の調製で行われる具体的手順は、触媒の性能に著しい影響を及ぼす。結果的に生じる触媒組成物の元素は、酸化物として酸素との組合せであることが好ましい。

本発明による触媒は、各金属の可溶性化合物（塩、錯体、またはその他の化合物）の溶液から調製することができる。溶液は、pH1～10を示す水性の系であることが好ましく、より好ましくはpH1～7であって、また約30℃～約100℃の温度であることが好ましい。

好ましい一実施形態によれば、それらの元素を含有する化合物の混合物は、触媒組成物中の元素を所望のグラム原子比で得るために、十分な量の可溶性化合物を溶解し、かつ不溶性化合物を分散させることによって調製する。次いでこの触媒組成物は、水または／およびその他の溶媒を、溶液系に存在する化合物の混合物から除去することによって調製する。次いで乾燥した材料を、空気中または酸素中で約1時間～約16時間の間、約250℃～約450℃の温度で、好ましく

(14)

特表2001-565129

は300℃～380℃の温度に加熱して炭化し、所望の触媒組成物を生成する。

モリブデンは、パラモリブデン酸アンモニウムなどのアンモニウム塩の形で、または酢酸塩やシュウ酸塩、マンデル酸塩、グリコール酸塩などのモリブデンの有機酸塩の形で溶液に加えることができる。同様に使用可能で部分的に水溶性であるその他のモリブデン化合物には、酸化モリブデン、モリブデン酸、およびモリブデンの塩化物が含まれる。

バナジウムは、メタバナジウム酸アンモニウムやデカバナジウム酸アンモニウムなどのアンモニウム塩の形で、または酢酸塩やシュウ酸塩、酒石酸塩などのバナジウムの有機塩の形で溶液に加えることができる。酸化バナジウム、およびバナジウムの硫酸塩などの、部分的に水溶性であるバナジウム化合物を使用することができる。完全な溶解度を得るために、ある量のシュウ酸または酒石酸を添加することもできる。

ニオブは、シュウ酸塩の形で使用することができる。可溶性にあるこの金属の他の供給源には、 β -ジケトン酸塩、カルボン酸、およびアミン、およびアルコール、またはアルカノールアミンに金属が配位し、結合し、または錯体を形成する化合物が含まれる。

リンは、リン酸水素二アンモニウムの形で溶液に加えることができる。リン酸など、リンのその他の可溶性化合物を使用することもできる。テルルは、テルル酸またはテルルの塩の形で溶液に加えることができる。ホウ素は、ホウ酸またはホウ素の塩の形で溶液に添加することができる。

本発明の他の実施形態によれば、触媒は、以下の一般的手順によって調製される。バナジウム化合物を水およびシュウ酸と混合して第1溶液を形成し、ニオブ化合物を水と混合して第2溶液を形成し、モリブデン化合物を水と混合して第3溶液を形成し、リン化合物を水と混合して第4溶液を形成する。第1および第2溶液を別々に加熱してから混合し、次いで結合させ、連続的に攪拌しながら約15分間加熱する。第3溶液を加熱して混合し、次いで結合させた第1および第2溶液に添加して結合ゲルを形成する。第4溶液を、結合ゲル溶液にゆっくりと添加する。約15分間混合し加熱した後、得られたゲルを約100℃で連続的に攪拌しながら乾燥し、初期の湿度にする。

(15)

特表2001-505129

得られたゲル混合物を120℃で16時間乾燥した後、その乾燥した材料を1分当たり2℃の割合で350℃に加熱し、この温度で空气中で4時間焼成して、所望の酸化物組成物を生成する。この処理方式は、組成物が所望の構造を持つ触媒を形成することができるため、ほぼ最適と考えられる。

本発明の方法の実施に使用される触媒は、不十分に結晶化した構造であって、表1に示されるX線回折(XRD)パターンで特徴付けられる構造を持つ。

表1. 触媒のXRD特性

| 格子面間隔 (Å) | 強度 (a. u.) |
|-----------|------------|
| 4.03 | 100 |
| 3.57 | 60-85 |
| 2.01 | 40-60 |
| 1.86 | 50-70 |

この構造を得るため、触媒を上述のように調整することが好ましい。触媒前駆体を得た後、次いでこれを焼成することにより活性化する。350℃で焼成する間に、上記指定された部分的に結晶化した相が形成され、これはエタンから酢酸への酸化における活性構造であると考えられる。通常350℃より低い温度での焼成により得られる非晶質相と、通常350℃より高い温度での焼成により得られる十分に結晶化した構造の両方は、酢酸の生成に対して効果が少ない。

触媒は、1種または数種の助触媒元素によって、前述のXRDパターンに影響を与えることなく促進される。本発明者等は、少量、即ちバナジウム1原子当たり0.1原子までの助触媒元素を添加しても、触媒構造が変化することによって触媒活性が弱められずまたは損なわれないが、むしろ所望の不十分な結晶化構造が維持されることを見出した。助触媒元素によって、触媒の酸性度が増加すると考えられる。これは、エチレンの吸着ならびに酢酸の脱離を容易にし、酢酸に対する選択率の増加につながる。

また本発明は、改良型の触媒に接触させてエタンを酸素で接触酸化すること

(16)

特表2001-505129

より、酢酸を生成する方法に関する。

従って本発明のさらに他の態様は、エタンの酸化によって酢酸を調製するための触媒プロセスに関し、エタンおよび酸素、または酸化物の形で元素Mo、V、Nb、およびXをMo、V、Nb、Xの割合で含む触媒組成物を含有する触媒の存在下、反応ゾーンで酸素を提供することが可能な化合物を含む反応混合物中で、エタンを酸化する段階を含むものであって、

ただしXは、P、B、Hf、Te、およびAsからなる群から選択された少なくとも1種の助触媒元素であり、

Aは約1～約5の範囲の数であり、

Bは1であり、

Cは約0.01～約0.5の範囲の数であり、

Dはより大きく約0.1までの範囲の数である。

好ましい一実施形態によれば、触媒は固定床または流動床の形であり、エタンを含む供給混合物を反応ゾーンに供給することによって酸化が行われる。供給混合物は、空気、酸素、エタン、水蒸気、またはそれらの混合物をさらに含むことができる。供給混合物は、エタンを1～70体積%含むことが好ましい。好ましい他の実施形態によれば、供給混合物は、供給材料の0.1～50体積%の範囲の分子酸素を含み、かつ/または水蒸気で0～40体積%の範囲の量に希釈される。

好ましいさらに他の実施形態によれば、酸化は、1～50バールの压力下、150～450℃の温度の気相中で操作する間に、かつ/または反応混合物と触媒を0.1～10秒接触させることによって行われる。

反応混合物のガス状成分は、エタン、酸素、および希釈剤を含むことが好ましく、これらの成分は均一に混合され、その後反応ゾーンに導入される。これらの成分を別個に、または混合した後に予熱することができ、その後、約150℃～約450℃の温度を有するべき反応ゾーンに導入する。

他の実施形態は、触媒プロセスの実施に使用される反応混合物が、一般に、エタン1モルと、純粋な酸素または空気の形にある分子酸素0.01～2.0モル

(17)

特表2001-505129

と、水蒸気の形にある水0～4、0モルを含有する方法に関する。水または水蒸気は、反応希釈剤として、また反应用の熱調節剤として使用される。ヘリウム、窒素、二酸化炭素などのその他の気体を、反応希釈剤または熱調節剤として使用することができる。

エタンの供給源として使用される原料は、エタンを少なくとも5体積%含有する気体の流れでよい。気体の流れはC₁～C₄のアルカンおよびアルケンを少量含有することもでき、それぞれ5体積%未満であることが好ましい。また気体の流れは、窒素、二酸化炭素、および水蒸気の形にある水を多量に、即ち5体積%よりも多く含有することができる。

一般に、反応ゾーンは1～50バールの反応圧力を有し、1～30バールであることが好ましい。反応圧力は、初めにガス状反応体および希釈剤の供給によって与えられ、反応が始まった後はその圧力を、反応器出口の流れ上に配置した適切な背圧コントローラを用いて維持する。一般に、反応温度は約150℃～約450℃であり、好ましくは200℃～300℃である。この反応温度は、希望の反応温度に加熱された炉内に配置した複数の壁を有する管状コンバーク内に、触媒床を配置することによって得られる。

反応混合物と触媒の反応接触時間は約0.01秒～100秒であり、好ましくは0.1～50秒であって、特に0.1秒～10秒が有利である。接触時間は、単位時間における所与の反応条件下での、触媒床の見かけ上の体積と、触媒床へのガス状反応混合物供給材料の体積との比と定義される。一般に反応ゾーンは、時間毎の空間速度が約50～約50,000/時であり、好ましくは100～10,000/時であり、最も好ましくは200～3,000/時である。

空間速度は、1時間にわたって発生した全流出体の、反応器出口での気体の全当量（リットル単位）を、反応器内の触媒のリットル数で割った商を求めることによって計算することができる。この空温体積は、0℃、1バールでの体積に換算される。

供給ガス混合物中の酸素濃度は、爆発の問題を回避するために適切な処置を適用することによって、供給混合物の0.1%から50%以上まで広く変えることができる。空気は、供給材料中の酸素の好ましい供給源である。存在する酸素の

(18)

特許2001-505129

量は、供給材料中の炭化水素の化学量論量以上でよい。

一般にこの方法は単一ステージで実施され、すべての酸素および反応体は単一の供給材料として供給されるとともに、未反応の初期の反応体は再使用される。

この方法は、酢酸の収率、選択率、または収率と選択率の両方を高めるために、供給混合物および/または反応ゾーンに酸素を導入する段階をさらに含むことができる。

本発明によって行われる酸化では、前記反応ゾーンを1回通過することにより、エタンの転化率50%で酢酸に対する選択率約50%が得られる。

本発明の触媒は、エタンからエチレンおよび酢酸へのオキシ脱水素での使用に限定されず、例えば α - β 不飽和脂肪族アルデヒドを気相中で分子酸素により酸化して、対応する α - β 不飽和カルボン酸を生成する際に適用することができる。

従って本発明は、触媒化学反応を流体相（即ち液体、蒸気、またはそれらの混合物）で実施する方法にも関するものであり、適切な反応条件下の流体相中で少なくとも1種の反応体を、酸化物の形にされた元素Mo、V、Nb、およびXを $Mo_xV_yNb_zX_w$ の割合で含む触媒組成物を含有する触媒に接触させる段階を含み、

ただしXはP、B、Hf、Te、およびAsからなる群から選択された少なくとも1種の助触媒元素であり、

Aは約1～約5の範囲の数であり、

Bは約1であり、

Cは約0.01～約0.5の範囲の数であり、

Dは0より大きい約0.1までの範囲の数である。

他の態様は触媒化学反応を実施する方法に関し、酸化物の形の元素Mo、V、Nb、およびXを $Mo_xV_yNb_zX_w$ の割合で含む触媒組成物を有する触媒が含有される反応ゾーンに、流体相中の反応体を導入する段階を含み、

ただしXはP、B、Hf、Te、およびAsからなる群から選択された少なくとも1種の助触媒元素であり、

Aは約1～約5の範囲の数であり、

(19)

特許2001-505129

Bは約1であり、

Cは約0.01～約0.5の範囲の数であり、

Dは0より大きい約0.1までの範囲の数である。

一実施形態は、1種または数種の流体相反応体を、1種または数種の流体相生成物に転化する触媒化学反応に関する。1種または数種の流体相反応体はエタンを含み、1種または数種の流体相生成物は酢酸を含むことが好ましい。1種または数種の流体相反応体、および／または1種または数種の流体相生成物は、1種または数種のガス状成分を含むことがより好ましい。

他の実施形態によれば、1種または数種の流体相反応体は、 α - β 不飽和脂肪族アルデヒドおよび酸素を含み、1種または数種の流体相生成物は、 α - β 不飽和カルボン酸を含む。

実施例

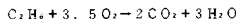
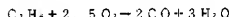
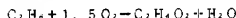
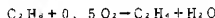
以下の実施例は、本発明の範囲内に含まれる生成物およびその形成方法のいくつかの例示である。当然ながら、これらは本発明をどのようにでも限定するものとはみなされない。本発明に関し、非常に多くの変更および修正をすることができる。

以下の条件下で、様々な触媒を使用する触媒プロセスを管状反応器内で実施した。気体供給組成物は、エタンが15体積％、空気が85体積％であった。すべての実験は、温度260℃、圧力200psig（約14.1kg/cm²）、空間速度約1.100/時で行った。ステンレス鋼製で直径6mmの真つ直ぐな管からなる反応器を、オープンで加熱した。反応器には、触媒3.0gを入れた。反応器の床の深さは、その深さと断面の比が約10になるように、約6.0cmであった。反応生成物を、オンラインのガスクロマトグラフィーで分析した。酸素、窒素、および一酸化炭素を13Xモレキュラー・シーブの3mm×3mmカラムを使用して分析した。商品名HAYSEP™Qで販売される材料を詰めた1.8m×3mmのカラムを使用して、二酸化炭素、エタン、およびエチレン、および水を分析した。商標PORAPACK™Nで販売される材料を詰めた0.5m×3mmのカラムを使用して、酢酸を分析した。

(20)

特表2001-505129

すべての場合、転化率および選択率の計算は化学量論に基づく。



酢酸に対する選択率にエタンの転化率をかけることによって、酢酸の収率を計算した。

実施例 1

以下の組成を有する触媒を調製した。



11.4 gの量のメタバナジウム酸アンモニウムを蒸留水120 mlに添加し、攪拌しながら90℃に加熱した。シュウ酸2.5 gを添加して、pHが5～6の間である透明な黄色溶液を得た（溶液A）。 Nb_2O_5 として計算された21.5重量%を含有するシュウ酸ニオブ19.4 gを水86 mlに添加し、連続的に攪拌しながら65℃に加熱して、pHが1である透明な白色溶液を得た（溶液B）。次いで溶液Bを溶液Aと結合させた。この組合せを90℃に加熱し、連続的に攪拌しながらシュウ酸2.8 gを非常にゆっくりと添加して、溶液Cを得た。43.2 gの量のパラモリブデン酸アンモニウムを水45 mlに添加し、60℃に加熱して、pHが6.0～6.5の間である無色の溶液を得た（溶液D）。溶液Dを溶液Cとゆっくりと結合させて、濃青色から濃灰色の沈殿物を得た（混合物E）。この暗色の組合せを強く攪拌して均質なゲル混合物を得、次いでこの混合物を、95～98℃で60～120分以内で連続的に攪拌しながらゆっくりと乾燥させて、初期の乾燥状態にした。

得られた固体を陶磁器製の皿に置き、120℃のオーブンで16時間さらに乾燥させた。乾燥した材料を室温に冷却し、炉内に置いた。温度を、室温から2°/分の速度で350℃に上昇させ、その後、4時間350℃に保持した。

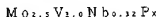
焼成した触媒を40～60メッシュ・サイズの均質な粒子に配合し、既述の試験により試験を行った。その結果を表3に示す。

(21)

特表2001-505129

実施例2～9

実施例1の手順を用い、以下の一般式



のリン含有触媒を調製した。ただしxは0.01～1.0である。

リン酸水素アンモニウムの必要とされる量を蒸留水約5～10mlに添加し、メタバナジウム酸アンモニウム、シウ酸ニオブ、およびバラモリブデン酸アンモニウム溶液（実施例1の混合物E）との混合により形成されたゲル混合物とゆっくり結合させた。均質混合物を得た後、得られたゲルを95～98℃で連続的に攪拌しながらゆっくり乾燥して、初期の乾燥状態にした。乾燥および焼成手順は、実施例1で用いたものと同じであった。表2は、基本ケースの触媒に添加したリン塩の重量、触媒1グラム当たりのリン塩のグラム数、および触媒の組成を示す。

実施例10

実施例1の手順を使用し、テルル酸3.81×10⁻⁴gを実施例1のゲル混合物Eに添加することによって、テルル含有触媒を調製した。触媒の乾燥および焼成は、実施例1で述べた手順に従って行った。

実施例11

実施例1の手順を使用し、ホウ酸1.344×10⁻¹gを実施例1のゲル混合物Eに添加することによって、ホウ素含有触媒を調製した。触媒の乾燥および焼成は、実施例1で述べた手順に従って行った。

表2. リン含有触媒

(22)

特表2001-505129

| 実施例 | (NH ₄) ₂ HPO ₄ (g) | リンのグラム数/ 触媒のグラム数 | 触媒組成 |
|-----|---|-----------------------|--|
| 2 | 0.133 | 0.00289 | Mo _{0.2} .5V _{1.0} Nb _{0.32} P _{0.01} |
| 3 | 0.166 | 0.00360 | Mo _{0.2} .5V _{1.0} Nb _{0.32} P _{0.013} |
| 4 | 0.333 | 0.00867 | Mo _{0.2} .5V _{1.0} Nb _{0.32} P _{0.03} |
| 5 | 0.534 | 0.01160 | Mo _{0.2} .5V _{1.0} Nb _{0.32} P _{0.042} |
| 6 | 0.800 | 0.01730 | Mo _{0.2} .5V _{1.0} Nb _{0.32} P _{0.05} |
| 7 | 1.190 | 0.02500 | Mo _{0.2} .5V _{1.0} Nb _{0.32} P _{0.1} |
| 8 | 2.080 | 0.04500 | Mo _{0.2} .5V _{1.0} Nb _{0.32} P _{0.2} |
| 9 | 10.04 | 0.21800 | Mo _{0.2} .5V _{1.0} Nb _{0.32} P _{1.0} |
| 10 | 3.81×10^{-5} | 2.12×10^{-5} | Mo _{0.2} .5V _{1.0} Nb _{0.32} Te _{1.00E-05} |
| 11 | 1.35×10^{-5} | 2.36×10^{-5} | Mo _{0.2} .5V _{1.0} Nb _{0.32} B _{2.33E-05} |

上述の反応条件下でこれらの触媒に試験を行った結果を、表3に示す。

表3. 触媒の活性および選択率の試験結果

(23)

特表2001-505129

| 実施例 | 転化率 (%) | 比転化率** (%/m ²) | 選択率 (%) | | 酢酸収率 (%) | BET 表面積 (m ² /g) |
|-----|---------|----------------------------|---------|-------|----------|-----------------------------|
| | | | | | | |
| 1 | 65.0 | 0.85 | 30.5 | 26.9 | 19.8 | 25.6 |
| 2 | 60.0 | 1.04 | 38.5 | 24.1 | 23.1 | 19.3 |
| 3 | 63.2 | 1.11 | 33.8 | 25.3 | 21.3 | 18.9 |
| 4 | 62.2 | 1.21 | 36.6 | 24.1 | 22.8 | 17.1 |
| 5 | 53.3 | 0.99 | 49.9 | 10.5 | 26.6 | 17.9 |
| 6 | 33.6 | 1.29 | 50.2 | 14.7 | 16.9 | 8.7 |
| 7 | 52.8 | 1.20 | 23.3 | 43.6 | 12.3 | 14.7 |
| 8 | 20.1 | 1.28 | 11.7 | 58.7 | 2.4 | 5.2 |
| 9 | 0 | --- | 0 | 0 | 0 | 0.5 |
| 10 | 62.86 | 0.84 | 37.2 | 28.40 | 23.35 | 25 |
| 11 | 64.41 | 0.93 | 38.2 | 26.32 | 24.61 | 23 |

* AAは酢酸を表す

** 比転化率は、単位面積当たりのエタンの比転化率＝転化率／比表面積 (%/m²)

表3に示すように、MoVNb酸化物触媒に導入されるリンの量が増加していくとき、エタンの転化率および緩やかな酸化による生成物に対する選択率は、以下のように変化する。即ち、

転化率は減少する傾向にあり、

エチレンおよび酢酸に対する全選択率は幾分増加し、

エチレンに対する選択率は最小を通過し、

酢酸に対する選択率は最大を通過する。

すべての試料の活性は同量の触媒(3g)を使用して測定されたため、エタン

(24)

特許2001-505129

の転化率に生じた差違は、触媒の比表面積が異なることによって引き起こされた可能性がある。実際に、単位表面積当たりの転化率として表される触媒活性は、表3からわかるように、触媒中のリンの量によって大きく変化しない。これは、バナジウム1原子当たり0～0.2原子という範囲の少量のリンでは、エタンを酸化する際のMoVNb酸化物触媒の、全体的な比活性が事実上変わらないことを意味する。

一般に、エチレンおよび酢酸に対する全選択率は、エタンの転化率とともに減少する。第2図は、好ましい操作方式で改質されていないMoVNb酸化物触媒を用いた場合について、エチレンおよび酢酸に対する選択率をエタン転化率に関連付けた典型的な曲線を示す。またこの図からは、エタンの転化率が増加するとともにエチレンに対する選択率が減少する一方で、酢酸に対する選択率が増加することがわかる。これらの依存性を考慮に入れると、触媒中のリンの量とともにエチレンおよび酢酸に対する全選択率がわずかに増加することは、Pをドーブした触媒上で観察されたエタン転化率の減少に関係する可能性がある。

この説明は、触媒中のリン濃度とともに単調ではない状態で変化する、エチレンおよび酢酸のそれぞれに対する選択率に対しては有効ではない。触媒表面の酸性度は、主に少量のリンによって、即ちバナジウム1原子当たり0.01～0.1原子の間のリンによって、エチレンを酢酸に連続的に酸化するのに十分な範囲にまで高められることが考えられる。その結果、比触媒活性は大きく変化しないが酢酸に対する選択率は増加する。MoVNb触媒系に、助触媒としてTeおよびBを添加することによって、酢酸選択率または収率が増加するという類似の効果が得られる。表3参照。

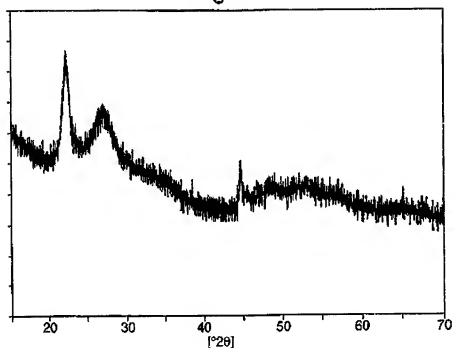
本発明の上記記述は例示を目的とし、限定するものではない。当業者ならば、記述の実施形態での様々な変更または修正が思い浮かぶであろう。それらは、本発明の精神または範囲から逸脱することなく実施することができる。

(25)

特表2001-505129

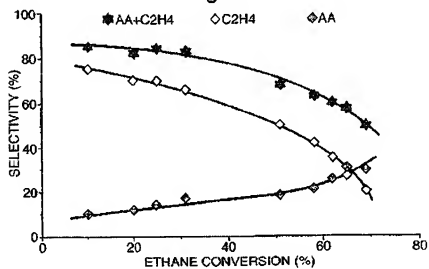
【図1】

Fig.1.



【図2】

Fig.2.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Downloaded from <http://ajphaphapublications.sagepub.com/> at UNIV OF CALIF SAN DIEGO on June 10, 2014

(27)

特表 2001-505129

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. App. No.

PCT/GB 98/02791

| Patent document number and date | Publication date | Patent family members | Publication date |
|------------------------------------|---------------------|--|--|
| GB 2002770 A | 23-02-1979 | US 4249020 A CA 1106856 A DE 2836309 A JP 1241157 C JP 54048704 A JP 59018370 B | 03-02-1981 11-08-1981 22-02-1979 26-11-1984 17-04-1979 26-04-1984 |
| US 5049692 A | 17-09-1991 | JP 2800257 A JP 2608768 B DE 3871345 A EP 0318295 A KR 9604187 B CN 1042901 A, B | 05-01-1990 14-05-1997 25-06-1992 31-05-1997 27-03-1995 13-06-1990 |
| EP 441312 A | 14-08-1991 | DE 69107095 D DE 69107095 T ES 2067774 T JP 2574948 B JP 4210937 A KR 9506528 B US 5206431 A | 16-03-1995 22-06-1995 01-04-1995 22-01-1997 03-09-1992 16-06-1995 27-04-1993 |
| EP 294845 A | 14-12-1988 | US 5162576 A AU 608515 B AU 1756688 A CA 1305179 A DE 3870717 A JP 1085945 A | 10-11-1992 11-04-1991 15-12-1988 14-07-1992 11-06-1992 30-03-1989 |

Form PCT/ISA/210 (latest edition) (2/99)

(28)

特表2001-505129

フロントページの続き

(72)発明者 アメトフ、エトアード
 アゼルバイジャン国、370141、バク、アレ
 クベロフ ストリート 97、アパートメン
 ト番号79

JP 2001-505129 A5 2006.1.5

【公報種別】 特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】 第 2 部門第 1 区分

【発行日】 平成 18 年 1 月 5 日 (2006.1.5)

【公表番号】 特表 2001-505129(P2001-505129A)

【公表日】 平成 13 年 4 月 17 日 (2001.4.17)

【出願番号】 特願平 11-517553

【国際特許分類】

E 0 1 J 27/199 (2006.01)

E 0 1 J 23/28 (2006.01)

B 0 1 J 27/057 (2006.01)

C 0 7 C 51/215 (2006.01)

C 0 7 C 53/08 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 27/199 Z

E 0 1 J 23/28 Z

B 0 1 J 27/057 Z

C 0 7 C 51/215

C 0 7 C 53/08

【手続補正書】

【提出日】 平成 17 年 8 月 23 日 (2005.8.23)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 補正の内容のとおりに

【補正方法】 変更

【補正の内容】

(2)

JP 2001-505329 A5 2006.1.5

手続補正書（自発）

平成17年 8月23日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願平11-517553号

2. 補正をする者

名 称 サウディ ペーシック インダストリーズ コーポレーション

3. 代 理 人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目19番10号
第6セントラルビル
電話 (03)3580-1936
ファクシ (03)3586-1986
氏 名 (8519) 弁理士 小 林 久 夫



4. 補正対象書類名 請求の範囲

5. 補正対象項目名 請求の範囲

6. 補正の内容 別紙のとおり。

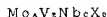


(3)

JP 2001-505129 A5 2006.1.5

請求の範囲（修正後）

1. エタンから酢酸への選択的酸化のための触媒であって、元素Mo、V、N
b、およびXを、酸化物の形で以下の割合



を含む触媒組成物を含有し、

ただしXはPであり、

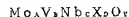
Aが約2～約3の範囲の数であり、

Bが1であり、

Cが約0.20～約0.45の範囲の数であり、

Dが約0.01までの範囲の数である触媒。

2. エタンから酢酸への選択的酸化のための触媒であって、元素Mo、V、N
b、およびX、および酸素を、以下の割合



を含む触媒組成物を含有し、

ただしXはPであり、

Aが約2～約3の範囲の数であり、

Bが1であり、

Cが約0.2～約0.45の範囲の数であり、

Dが約0.01までの範囲の数であり、

- Yが触媒組成中のその他の元素の原子価要件によって決定される数である触媒。
3. Aが約2.5であり、Cが約0.3であり、Dが約0.03～0.05である請求の範囲第1項に記載の触媒。

4. Aが約2.5であり、Cが約0.3であり、Dが約0.03～0.05である請求の範囲第2項に記載の触媒。

5. Dが約0.04である請求の範囲第1項に記載の触媒。

6. Dが約0.04である請求の範囲第2項に記載の触媒。

7. 前記触媒が、担体を含む担持触媒である請求の範囲第1項に記載の触媒。

8. 前記担体が、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、ゼオライト、お

(4)

JP 2001-595129 A5 2006.1.5

よびモレキュラー・シーブからなる群から選択される請求の範囲第7項に記載の触媒。

9. 前記担持触媒が、触媒組成物10～50重量%と担体90～50重量%を含む請求の範囲第12項に記載の触媒。

10. (a) 溶液中にMo、V、Nb、およびXを含有する混合物を形成する段階と、

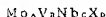
(b) 前記混合物を乾燥して乾燥固体材料を形成する段階と、

(c) 前記触媒を形成するために前記乾燥固体材料を焼成する段階とを含む請求の範囲第1項に記載の触媒の形成方法。

11. 前記混合物が、pH1～7を示す水性系である請求の範囲第10項に記載の方法。

12. 前記焼成する段階が、前記乾燥固体材料を約1時間～約16時間における期間、空気中または酸素中で約250℃～約450℃の焼成温度に加熱することを含む、請求の範囲第10項に記載の方法。

13. エタンの酸化により酢酸を調製するための触媒方法であって、エタンおよび酸素、または元素Mo、V、Nb、およびXを酸化物の形で



の割合を含む触媒組成物を含有する触媒の存在下、反応ゾーンで酸素を提供することが可能な化合物を含む反応混合物中でエタンを酸化する段階を含み、

ただしXがP、B、Hf、Te、およびAsからなる群から選択される少なくとも1種の助触媒元素であり、

Aが約1～約5の範囲の数であり、

Bが1であり、

Cが約0.01～約0.5の範囲の数であり、

Dが0より大きく約0.1までの範囲の数である方法。

14. XがPを含み、Aが約2～3の範囲であり、Cが約0.20～約0.45の範囲であり、Dが約0.01～0.1の範囲である請求の範囲第13項に記載の方法。

15. XがPを含み、Aが約2.5であり、Cが約0.3であり、Dが約0.

(5)

JP 2001-505129 A5 2006.1.5

0.1～0.1である請求の範囲第13項に記載の方法。

16. 前記触媒が固定床または流動床であり、前記酸化が、エタンを含む供給混合物を前記反応ゾーンに供給することによって実施される請求の範囲第13項に記載の方法。

17. 前記供給混合物が空気をさらに含む請求の範囲第16項に記載の方法。

18. 前記供給混合物が酸素を含む請求の範囲第16項に記載の方法。

19. 前記供給混合物が、エタンを1～70体積%含む請求の範囲第16項に記載の方法。

20. 前記供給混合物が、供給材料の0.1～50体積%の範囲の分子酸素を含む請求の範囲第16項に記載の方法。

21. 前記供給混合物が、0～40体積%の範囲の量の水蒸気で希釈される請求の範囲第16項に記載の方法。

22. 前記酸化が、1～50バールの圧力下、反応混合物と触媒の間の接触時間0.1～10秒で、150～450℃の温度の気相中で操作する間に達成される、請求の範囲第13項に記載の方法。

23. 前記酸化は、前記反応ゾーンを1回通過する毎のエタンの転化率が50%であるとき、酢酸に対する選択率約50%をもたらす請求の範囲第13項に記載の方法。

24. 酢酸の収率、選択率、または収率および選択率の両方を高めるため、酸素を供給混合物中に導入する段階をさらに含む請求の範囲第13項に記載の方法。

25. 酢酸の収率、選択率、または収率および選択率の両方を高めるため、酸素を反応ゾーン内に導入する段階をさらに含む請求の範囲第13項に記載の方法。

Abstract not available for JP 2001505129 (T)

Abstract of corresponding document: **US 5907056 (A)**

An oxide catalyst comprising the elements Mo, V and Nb with small amounts of phosphorus, boron, hafnium, Te and/or As. The modified catalyst provides both higher selectivity and yield of acetic acid in the low temperature oxidation of ethane with molecular oxygen-containing gas. A process for the higher selective production of acetic acid by the catalytic oxidation of ethane with oxygen, in the presence of the improved catalyst